

农药制造方法

(二集)

〔美〕马歇尔·西蒂格编

石油化学工业出版社

农药制造方法

(二集)

[美]马歇尔·西蒂格编

张立言译

石油化学工业出版社

内 容 提 要

本书是《化工工艺评论》第52号,总结了1930~1970年美国专利文献。主要介绍有:杀虫剂、杀菌剂、杀线虫剂、除草剂、植物生长调节剂等品种的结构式和它的通式化合物、理化性质、制造方法。

我们遵照毛主席为中用的教导,为便于在发展我国农药工业中有分析、有批判地吸收国外技术资料,将这本书摘译出版其中的一小部分,以供从事农药科研和生产的工作人员参阅。

Agricultural Chemicals Manufacture

Marshall Sittig

Printed in the United States (1971)

*

农 药 制 造 方 法

(二 集)

张 立 言 译

*

石油化学工业出版社 出版

(北京安定门外和平北路16号)

燃料化学工业出版社印刷二厂 印刷

新华书店北京发行所 发行

*

开本 $787 \times 1092^{1/32}$ 印张 $2\frac{3}{8}$

字数 49 千字 印数 1—14,300

1978年1月第1版 1978年1月第1次印刷

书号 15063·化114 定价 0.21 元

毛主席语录

一切外国的东西，如同我们对于食物一样，必须经过自己的口腔咀嚼和胃肠运动，送进唾液胃液肠液，把它分解为精华和糟粕两部分，然后排泄其糟粕，吸收其精华，才能对我们的身体有益，决不能生吞活剥地毫无批判地吸收。

FCE7 10E

出 版 说 明

在伟大领袖毛主席“以农业为基础、工业为主导”等一系列方针、政策指引下，我国农药工业从无到有，从小到大，取得了很大成绩，特别是经过无产阶级文化大革命，农药工业获得了高速度地发展，当前，在批林批孔运动推动下，农药战线的同志们发挥了空前的社会主义积极性，正在掀起一个“工业学大庆”的热潮，决心为支援农业作出更大的贡献。

本书是《化工工艺评论》即 Chemical Process Review 的第 52 号，总结了 1930~1970 年美国专利文献。我们遵照毛主席“洋为中用”的教导，为便于发展我国农药工业提供一定的国外技术资料，将这本书作了较大删节，仅摘译出版其中对我国有用的一小部分，以供从事农药科研和生产的工作人员参阅。

目 录

杀虫剂	1	威百亩	39
磷胺.....	1	二溴氯丙烷.....	40
百治磷.....	3	壮棉丹.....	40
保米磷.....	6	除草剂	42
甲基对硫磷.....	8	2,4-滴.....	42
二嗪农.....	9	麦草畏.....	45
毒死蜱.....	11	敌草腈.....	47
马拉硫磷.....	13	非草隆.....	48
保棉磷.....	17	灭草隆.....	55
伐虫脞.....	20	敌草隆.....	56
丙烯除虫菊素.....	21	百草枯.....	57
杀菌剂	29	敌草快.....	58
代森锌.....	29	茅草枯.....	59
乙基福美双.....	30	植物生长调节剂	62
百菌清.....	31	矮壮素.....	62
敌菌丹.....	32	抑芽丹.....	64
氧化萎锈灵.....	33	专利及其他文献目录	67
杀线虫剂	38		

杀 虫 剂

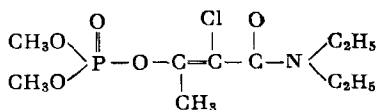
合成杀虫剂的第一代是一些无机物，如砷制剂。继之出现的为有机氯化合物，如滴滴涕等。曾取得广泛用途，但目前也受到广泛的谴责，许多国家已经限制使用。

有机磷杀虫剂虽然纯品往往毒性较大，但残留问题则小得多，发展很快。目前在杀虫剂总产品量中比重已从1963年的33%提高到1967年的50%，这种趋势还正有增无已。

目前主要研究方向为内吸性有机磷杀虫剂，因它能控制植株各种害虫，而且对益虫害小，耐候性也较好。

磷 胺

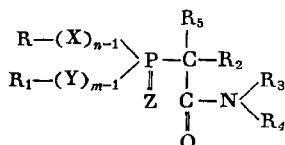
磷胺化学名称 O, O-二甲基-2-氯-2-二乙胺基甲酰-1-甲基乙烯基磷酸酯，结构式为：



它是一油状液，沸点 162°C/1.5 毫米汞柱。具有内吸和接触杀虫效力，用于治蚜、螨、甲虫及其他农业害虫。

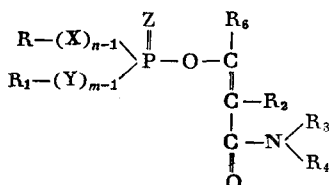
制法^[1]

本专利包括下列通式的化合物：



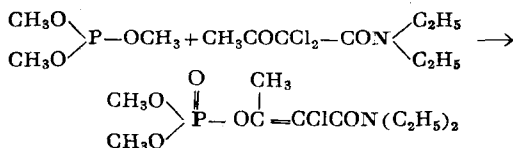
式中 R, R₁, R₂ 和 R₄ 是烷基、环烷基、芳基烷基、芳基或杂环基, 这些基团上也可以有取代基, R 和 R₁ 或 R₃ 和 R₄ 可以合为一个环形结构的一部分, R₃、R₄ 也可以是氢, R₂ 可是一个卤原子, R₅ 也可代表 $\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{C} - \text{R}_6 \end{array}$ (R₆ 为烷基或芳基、杂

环基), X 和 Y 为 —O— 或 —S—, 或 >NH— 或 N—R, Z 为氧或硫, n 和 m 代表不大于 2 的整数。这也可能是下列通式的化合物:



式中 R, R₁, R₂, R₃, R₄, R₆, X, Y, Z 意义同前。究竟是上列哪个通式的结构, 目前尚未搞清楚^[2]。

例如, 生成磷胺的反应式如下:



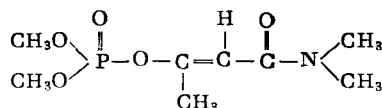
把两个原料混合加热, 例如 50~200°C, 最好是 90~150°C 即可。如采用一个惰性溶剂, 如苯、甲苯、二甲苯或汽油更好。也可用惰性气体 (如 N₂) 保护下, 或在减压下进行。以

11.3 份二氯乙酰乙酰二乙胺 (沸点 $92.5 \sim 93^\circ\text{C}/0.18$ 毫米汞柱) 和 8.3 份三乙胺在室温混合。为使反应开始, 先加热到 90°C , 在这一温度气体猛烈地发生, 反应混合物不必加热即升温到 160°C 。反应完了之后, 在 95°C 下用水流泵抽片刻。

得到的是一个红色或绿色萤光油状产物 (16.1 份), 可以在高真空中蒸馏精制。它的沸点是 $144^\circ\text{C}/1$ 毫米汞柱。按 $\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{O}_5\text{NClP}$ 计算: N, 4.27%; Cl, 10.82%。实测 N, 4.24%; Cl, 10.97%。所用二氯乙酰乙酰二乙胺可以用乙酰乙酰二乙胺经氯化硫酰二分子氯化制造之。

百 治 磷

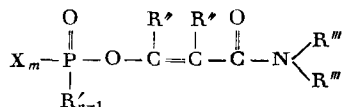
百治磷为 3-羟基-N,N-二甲基巴豆酰胺的二甲基磷酸酯, 结构式为:



它是一个棕色液体, 沸点 204.5°C , 用于观赏植物、大田、牧草、蔬菜、果树及棉花等除治虫螨。

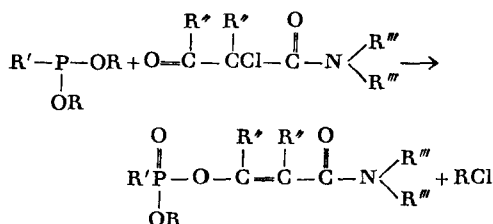
制法^[3]

本专利包括下列通式的烯醇磷酸酯, 可供做杀虫剂:

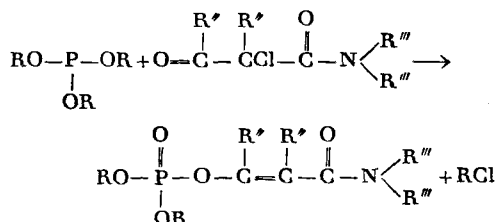


式中 X 为 RO—、RNH—或 R_2N —, 其中 R 为 6 碳以下烷基, R' 为一价烃基, R'' 为氢或烷基, R''' 为氢、一价烃基、硝基芳基、卤代芳基或二个 R''' 合为 4~5 碳的链, 连接 N 上两个价键。m 为 1~2, $n=3-m$ 。

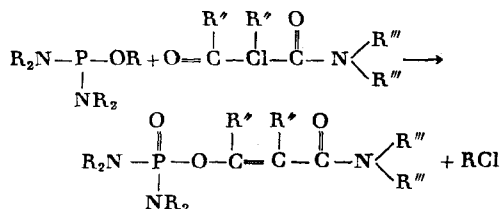
这些化合物可用亚磷酸或亚磷酸酯与 α -氯代 β 酮酰胺反应制造之, 例如, 用烷基磷酸二烷基酯时, 反应式为:



仿此, 用亚磷酸三烷基酯时反应为:



如改用烷基-N,N,N,N-四烷磷酰二胺时, 反应为:

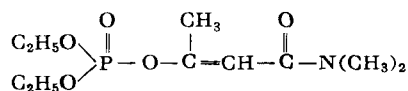


进行这些反应只要把近于当量的氯代酯加到亚磷酸或亚磷酸酯中去。加料速度一般要慢, 因为反应是发热的, 加料慢才能避免反应温度过高, 可在 $20\sim 25^\circ\text{C}$ 常温开始反应, 但大多情况是以在 $60\sim 150^\circ\text{C}$ 进行为宜。有时需要加热以促使反应开始, 特别是在反应物量较大时, 一定要有冷却, 以利于保持适宜的温度。要适当地保持负压, 以利于副产的氯代

烷沸腾排出。如生产的氯代烷和投入的氯代酯沸点较近，就要设置分馏塔，以利于氯代烷排出，才能得到较好结果。有些分子量高的反应物为固体，可以借助于惰性溶剂如二甲苯等以便形成液体反应系统。当然，并不一定非要溶剂不可。

反应是在无水的条件下进行，为使反应完全，在加料完了之后，应按上述的温度加热适当时间，产物的分离用高真空蒸馏，避免因温度过高而造成热分解，较高的同系物可采用结晶法或分子蒸馏。

以下以百治磷乙基同系物的制法，举例说明：



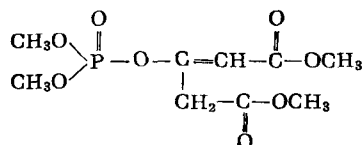
以双乙烯酮 126 份（1.5 克分子）滴加到二甲胺 68 份和水 800 份的溶液中去，加时要搅拌，温度保持在 0~15°C。加完再搅拌 1 小时，然后蒸去水分，剩余产物 180 份进行蒸馏，在 0.5 毫米汞柱 80~83°C 收集 N,N-二甲基乙酰乙酰胺 142 份。

以氯化硫酰 143.5 份（1.07 克分子）滴加到 N,N-二甲基乙酰乙酰胺 138 份（1.07 克分子）中去，历时约 1 小时，加料温度约 10°C，加完升温到 50°C 以逐出氯化氢。残留物在 0.5 毫米汞柱蒸馏，在 93~98°C 收集 α-氯代-N,N-二甲基乙酰乙酰胺 156 份。

以三乙基亚磷酸酯 158.5 份（0.954 克分子）滴加到 α-氯代 N,N-二甲基乙酰乙酰胺 156 份（0.954 克分子）中去，温度保持在 80~110°C，加完之后，抽真空，在冷阱中收集物料 50 份，按计算氯乙烷理论产量应为 61.5 份。反应混合物残留 254 份，蒸馏得二乙基-1-二甲胺羰基-1-丙烯-乙基

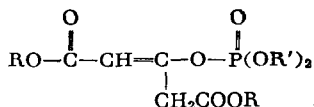
这一类化合物可以制成各种剂型，包括液剂、粉剂等。其中多种具有内吸性，因此施在根部附近，也可有效。

保米磷为 3-羟基戊烯二酸二甲酯的二甲基磷酸酯，结构式为：



它是一个高沸点液体，沸点 155~164°C/2 毫米汞柱。是一个杀虫剂，对多种害虫、螨及家蝇具有强力触杀及滞留杀虫作用。

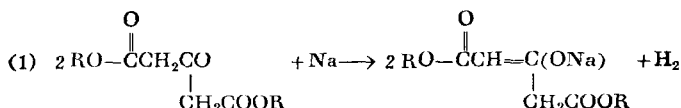
本专利包括一系列乙烯醇磷酸酯，即具有下列通式的二烷基-1,3-二烷氧羰基-1-丙烯-2基磷酸酯：



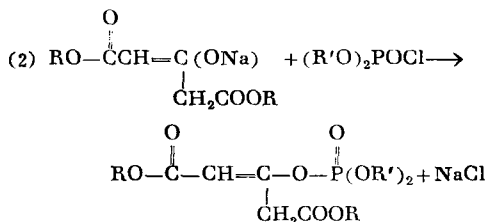
式中 R, R' 均为烷基, 特别是 1~4 碳的低烷基。这一类中较好的品种 R 及 R' 为甲基或乙基。

这一类化合物的制法是通用的各种方法，其中一种是从丙酮二羧酸二烷基酯出发，先和金属钠反应，制成中间产

物，然后再和二烷基磷酰氯反应，其反应式如下：

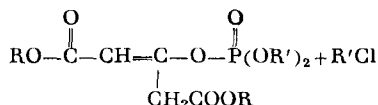
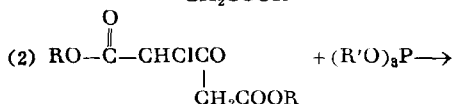
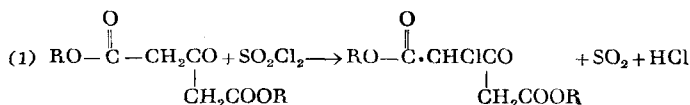


丙酮二羧酸二烷基酯



二烷基-1,3-双(烷氧羰基)-1-丙烯-2-基磷酸酯

另一条路线是用丙酮二羧酸酯先加氯化硫酰进行氯化，然后以氯化中间产物和亚磷酸三烷基酯反应，其反应式如下：



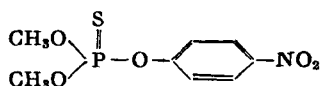
兹按后一方法举例如下，例中份数均按重量：

例：以丙酮二羧酸二甲酯 206 份放入反应器内，在 30～

40°C 15分钟内滴加氯化硫酰 135 份，加完，加热到 80°C，约 15 分钟，使反应完全。冷至 20°C，滴加亚磷酸三甲酯 124 份，搅拌并利用外部冷却使温度保持在 35~40°C，然后把反应混合物加热到 55°C，最后在蒸汽浴上加热，以空气轻轻吹入，经过二小时，以吹净生成的氯甲烷。得黄色油状物 318 份，进行真空蒸馏，在 155~164°C/1.7 毫米汞柱收集成品。

甲 基 对 硫 磷

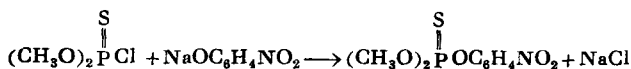
甲基对硫磷化学名称为 O,O-二甲基-O-对硝基苯基硫代磷酸酯，结构式为：



它是浅褐色至深褐色结晶，熔点 36.3~36.8°C，用于除治多种害虫，特别是危害棉铃的害虫。

拜耳法^[6]

以 O,O-二甲基硫代磷酰氯及对硝基酚钠为原料，反应式如下：



反应是发热的，本专利中反应温度为 80~100°C，但另有专利利用较低温度，即 -10° 至 +10°C^[6]。合成反应在常压下进行，温度为 80~95°C 时，反应时间 5 小时，但如在 0°C 左右进行，则约需 18 小时。

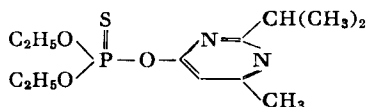
反应在液相进行，有多种溶剂能用，低温法用醇，但本专利用惰性溶剂，如苯或氯苯。

可以用铜粉为催化剂，也可以只用铜制反应器，用催化剂使反应周期大为缩短。也可以加入少量溴化钾为助催化剂。有的专利^[6]提出用脂肪族胺为催化剂，可用的催化剂如三乙胺、三丁胺、N-乙基吗啉、六次甲基四胺等，用量在0.25%以上。

反应在有搅拌和夹套的反应釜中进行。虽然在常压进行，但由于副产废气有臭味，有毒，还是要用密闭反应釜。收率为90%或90%以上，反应物先用泵压过滤层，以除去胶粘杂质，然后令其油水两相分开。油层在下，用稀碳酸钠和水依次洗涤后，以蒸汽蒸馏法除去硫代磷酸三甲酯。在冷却、澄清之后，可在真空中加热进行干燥，即得产品。

二 噻 农

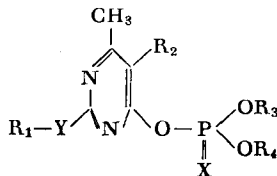
二噻农化学名称为O,O-二乙基-O-(2-异丙基-6-甲基-4-嘧啶基)硫代磷酸酯，结构式为：



它是一个棕色至褐色液体，沸点83~84°C/0.002毫米汞柱。可供果树、蔬菜、牧草及观赏植物用以除治多种害虫。

制法^[7]

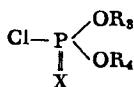
本专利包括下列通式多种化合物：



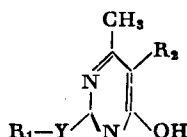
式中 R_1 代表烷基、烯基、烷氧烷基或烷硫烷基, R_2 为氢, 低烷基或烯基, R_3 和 R_4 为低烷基, X 为硫或氧, Y 代表直接接合的键或代表硫。

这些化合物具有良好杀虫杀螨作用, 适于配成杀虫剂, 尤其适于杀蚜、杀螨, 兼具触杀和内吸作用。和对硫磷比, 对温血动物毒性稍低, 内吸作用较强。

这些化合物的制法是利用二烷基磷酸或硫代磷酸的酰氯



和羟基嘧啶



或其盐类反应, 可以用苯、甲苯、二噁烷、乙酸乙酯为溶剂, 也可不用溶剂。如径用羟基嘧啶, 以加入缚酸剂为宜, 可用碳酸钠或碳酸钾。也可用碱金属或一价重金属盐。

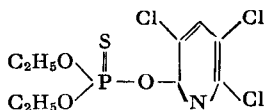
取代羟基嘧啶可用的甚多, 例如 2-甲基、2-丁基、2-甲氧乙基、2-乙硫乙基、2,4-二甲基-5-乙基、2-甲硫基及 2-乙硫基-4-甲基-5-乙基-6-羟基嘧啶等。磷酰氯大都已是已知的, 其他也可用类似方法, 即用三氯氧磷或三氯硫磷与二分子醇或醇金属盐反应, 也有一些可用二烷基亚磷酰氯加硫制造之。

以下为制法实例。份数均按重量计。以 2,4-二甲基-6-羟基嘧啶 124 份, 碳酸钾 138 份, 苯 2,000 份混合, 搅拌下

加热至沸腾。生成的是钾盐，副产的水随时与苯共沸脱出。待到馏出液中不再有水时，冷至 $60\sim 70^{\circ}\text{C}$ ，滴加二乙基硫代磷酰氯 190 份，加完回流 10 小时。冷却之后，加碳酸钾溶液，搅拌至水层使酚酞试纸变红为止。分去水层，脱去溶剂。残油即是 O,O-二乙基-O-(2,4-二甲基-6-嘧啶基) 硫代磷酸酯，不必精制，即可供配制杀虫杀螨药剂。

毒 死 蜱

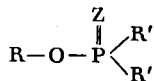
毒死蜱为 O,O-二乙基-O-(3,5,6-三氯-2-吡啶基) 硫代磷酸酯，结构式为：



它是无色结晶，熔点 $41\sim 43^{\circ}\text{C}$ 。做广谱性杀虫剂用，对蚊、蝇、地下害虫等有效。

制法^[8]

本专利包括卤代吡啶基磷酸酯，通式为：



式中 R 为卤代吡啶基，Z 为氧或硫，R' 代表低烷氧基氨基或低烷基胺基。低烷指 1~8 碳烷基。

这些化合物是固体或粘稠液体，可溶于常见的有机溶剂，在水中难溶。是一些有用的农药，可用于杀死螨、昆虫以及细菌、真菌等。

这些化合物有多种制法，一个较好的方法是用磷酰氯或硫代磷酰氯